

(54) ULTRAVIOLET RAY-CURABLE UNSATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION

(11) 58-176209 (A) (43) 15.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-59534 (22) 12.4.1982
 (71) DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO K.K. (72) KATSUO KAGAYA(2)
 (51) Int. Cl. C08F299 04, C08F2 48, C08L67 06 C09D3 68

PURPOSE: An ultraviolet ray-curable resin composition capable of providing paint films or moldings excellent in cracking resistance and surface grindability, containing a specified unsaturated polyester, an allyl ether group-containing unsaturated polyester and a polymerizable monomer.

CONSTITUTION: A resin composition containing (A) an unsaturated polyester prepared by effecting an addition reaction between an unsaturated polyester having carboxyl groups on molecular terminals and an unsaturated monoglycidyl compound, (B) an allyl ether group-containing unsaturated polyester and (C) a polymerizable monomer. The amount of the allyl ether groups in the unsaturated polyester (B) depends usually on that of the allyl ether group-containing compound used, and is preferably 8~25wt%, based on the unsaturated polyester (B). The mixing ratio between the unsaturated polyesters (A) and (B) is preferably 8:2~5.5. The weight ratio of the polymerizable monomer to the sum of the unsaturated polyesters (A) and (B) is preferably 2:8~6:4.

(54) PRODUCTION OF MODIFIED PHENOLIC RESIN

(11) 58-176210 (A) (43) 15.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-59727 (22) 12.4.1982
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU KAGAKU KOGYO K.K.
 (72) KIHACHIROU OOTA(2)
 (51) Int. Cl. C08G14/04, C08G16/02

PURPOSE: To obtain a modified phenolic resin excellent in heat resistance, chemical resistance and electrical insulation by a one-step process, by adding a phenol and formaldehyde to a specified condensed aromatic compound and reacting the mixture in the presence of an acid catalyst.

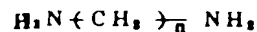
CONSTITUTION: A reaction mixture is prepared by mixing 1mol of at least one aromatic compound selected from the group consisting of acenaphthene, acenaphthylene and derivatives thereof with 1~20mol of a phenol and 0.5~1.0 time mol (with respect to the total molar number of the above condensed aromatic compounds) of formaldehyde. 0.005~0.2mol of an acid catalyst is added to 1kg of the reaction mixture, and the resulting mixture is reacted at a temperature of above 70°C. As the above acid catalyst, sulfuric acid, hydrochloric acid, oxalic acid or p-toluenesulfonic acid is used preferably.

(54) CURING OF EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 58-176211 (A) (43) 15.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-59565 (22) 12.4.1982
 (71) TOKYO SHIBAURA DENKI K.K. (72) KAZUHIKO KUREMATSU(1)
 (51) Int. Cl. C08G59/50, C09D3/58, C09J3 16

PURPOSE: To obtain a cured epoxy resin of good cracking resistance, by heating a composition containing an epoxy resin, a specified aliphatic diamine and a specified phenylenediamine in two stages under specified conditions.

CONSTITUTION: 1eq. of a liquid epoxy resin, $MW \leq 1,000$, is mixed with 0.2~1.0eq. of an aliphatic diamine of the formula, wherein $n \geq 4$, and in which the distance between the primary amino groups is at least 1.25 times longer than the maximum molecular diameter of phenylenediamine, and 1.0~0.2 eq. of phenylenediamine so that the total amount of the both diamines added is 0.7~1.2 eq. and the resulting mixture is dried by heating at 60~120°C for 20~100min and then heating at 120~160°C for 60~250min.



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—176210

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 14/04
16/02

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J
6946—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 変性フェノール樹脂の製造法

福岡県宗像郡福岡町2676

⑯ 特 願 昭57—59727

⑰ 発 明 者 小串博文

⑱ 出 願 昭57(1982)4月12日

北九州市小倉北区中井4丁目10
番3号

⑲ 発 明 者 太田喜八郎

⑱ 出 願 人 新日本製鉄化学工業株式会社

北九州市小倉北区中井4丁目7
番9号

東京都中央区銀座6丁目17番2
号

⑳ 発 明 者 荒牧隆範

㉑ 代 理 人 弁理士 成瀬勝夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

変性フェノール樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) アセナフテン、アセナフチレン及びこれらの誘導体からなる一群から選択された1種又は2種以上の縮合芳香族化合物1モルに対し、1~20モルのフェノール類と上記縮合芳香族化合物及びフェノール類の合計モル数に対して0.5~1.0倍モルのホルムアルデヒドとを加えて反応混合物とし、この反応混合物1kgについて0.005~0.2モルの酸触媒を添加して70℃以上の温度で上記反応混合物を反応させることを特徴とする変性フェノール樹脂の製造法。

(2) 酸触媒が、硫酸、塩酸、シウウ酸及び芳香族スルホン酸からなる一群から選択された1種又は2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の変性フェノール樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ノボラック型変性フェノール樹脂

の製造法に係り、特に、アセナフテン、アセナフチレン又はこれらの誘導体で変性したフェノール樹脂の製造法に関する。

従来より、アセナフテン、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン等の多環芳香族炭化水素と、フェノール、アルキルフェノール、アリルフェノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒドとを重縮合して耐熱性、耐アルカリ性、電気的特性等において優れた性能を発揮する変性フェノール樹脂を製造することが知られている。

しかしながら、このような変性フェノール樹脂は、多環芳香族炭化水素のホルムアルデヒドに対する反応性がフェノール類に比べて著しく劣り、このためその製造には2段階法や3段階法等の複数段階の重縮合反応が必要になり、製造工程が極めて煩雑になるほか、重縮合反応において多量の酸触媒の使用が必要になり、反応終了後において酸触媒の処理に困難が伴い、製造コストが著しく高くなるという問題があった。

本発明者等は、かかる観点に鑑み、アセナフテ

ン、アセナフチレン又はこれらの誘導体を使用して1段階法により、しかも少量の酸触媒を使用して有利に製造できる変性フェノール樹脂の製造法について鋭意研究を重ねた結果、アセナフテン、アセナフチレン及びこれらの誘導体からなる一群から選択された1種又は2種以上の縮合芳香族化合物と、フェノール類と、ホルムアルデヒドとを所定の範囲内のモル比に調整し、これらの反応混合物1kgについて0.005~0.2モルの酸触媒を添加して70℃以上の温度で上記反応混合物を反応させることにより、変性フェノール樹脂を有利に製造することができることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、アセナフテン、アセナフチレン及びこれらの誘導体からなる一群から選択された1種又は2種以上の縮合芳香族化合物1モルに対し、1~20モルのフェノール類と上記縮合芳香族化合物及びフェノール類の合計モル数に対して0.5~1.0倍モルのホルムアルデヒドとを加えて反応混合物とし、この反応混合物1kgについて

フェノール等の1価フェノール類あるいはレゾルシンや2,4-ジフェノール等の多価フェノール類を挙げることができる、このうち1価フェノール類、特にフェノールが好ましい。これらのフェノール類は単独で使用するができるほか、2種以上を混合物として使用することもできる。

本発明において、使用される縮合芳香族化合物とフェノール類との使用量は、通常、縮合芳香族化合物1モルに対してフェノール類が1~20モル、好ましくは1.5~15モルである。フェノール類の使用量が多いほど縮合芳香族化合物の転化率が高くなるが20モル以上では変性の効果を発揮することができず、また、1モル以下では縮合芳香族化合物とホルムアルデヒドの縮合物が多量に生成して好ましくない。

ホルムアルデヒドとしては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド又はトリオキサンを単独または混合して使用する。このホルムアルデヒドの使用量は、縮合芳香族化合物とフェノール類のモル数の和に対して通常0.5~1.0倍、好ましくは0.8~

0.005~0.2モルの酸触媒を添加して70℃以上の温度で上記反応混合物を反応させることにより、変性フェノール樹脂を製造することである。

本発明において、縮合芳香族化合物としては、アセナフテン、アセナフチレンのほかに、これらの化合物にクロル原子やブロム原子等のハロゲン原子、メチル基等のアルキル基、ニトロ基、その他の核置換基が置換した誘導体を挙げることができる。このうち、アセナフテンは、通常タールを蒸留して得ることができる。このアセナフテンは、純度の高いものが好ましいが、粗製品であつてもよく、例えば、タールを蒸留して得られるアセナフテン留分、好ましくはアセナフテンを80重量%以上含有するアセナフテン留分も使用することができる。また、アセナフチレン等その他の縮合芳香族化合物は、アセナフテンを原料として得ることができる。

また、本発明方法で使用されるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キレノール、その他アルキル基やアリル基等が核置換したフェ

ノール類である。フェノール類と縮合芳香族化合物のモル比(フェノール類/縮合芳香族化合物)が8~20の範囲ではホルムアルデヒド濃度80重量%以上のホルムアルデヒド-水混合物を、また、モル比が1~3の範囲ではホルムアルデヒド濃度64重量%以上のホルムアルデヒド-水混合物を使用するのが好ましい。

次に、本発明方法において使用される酸触媒としては、硫酸、塩酸その他の鉱酸類、酢酸、乳酸、シユウ酸等の有機酸類、その他芳香族スルホン酸があり、好ましくは硫酸、塩酸、シユウ酸及びp-トルエンスルホン酸からなる一群から選択された1種又は2種以上の混合物である。この酸触媒の濃度は、縮合芳香族化合物、フェノール類及びホルムアルデヒドからなる反応混合物1kgについて0.005~0.2モル、好ましくは0.01~0.1モルの範囲内である。また、酸触媒濃度は、通常0.02~3重量%、好ましくは0.1~2重量%とすることが望ましい。酸触媒の濃度がこの範囲以下ではフェノール類及び縮合芳香族化合物共にその転化率が低

く、また、酸触媒の濃度をこの範囲以上にしても転化率の向上が期待できないほか、反応速度が過大になって制御が難しくなる等の不利な要素が生じる。

本発明における縮合芳香族化合物、フェノール類及びホルムアルデヒドの重縮合反応は、通常、これら3成分を同一反応系で重縮合させる1段階法によって行なわれる。本発明者の実験によれば、縮合芳香族化合物とホルムアルデヒドとの反応は少量の酸触媒、すなわち本発明における酸触媒濃度「反応混合物1kgについて0.005～0.2モル」の範囲内ではあまり進行しないが、これにフェノール類を共存させた3成分系にすると縮合芳香族化合物も容易に重合物に転化する。この重縮合反応を行うにあたって、縮合芳香族化合物フェノール類、ホルムアルデヒド及び酸触媒を同時に反応容器内に仕込んで反応させることもできるが、好ましくは、先ず縮合芳香族化合物とフェノール類とを反応容器内に仕込み、次いでこれらを加熱融解してから攪拌下にホルムアルデヒドと酸触媒との

及び電気絶縁性を有する変性フェノール樹脂を1段階法でしかも少量の酸触媒の使用によつて有利に製造することができる。

以下、本発明方法を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ろうとを備え、外部から電気加熱器で加熱できるフラスコにフェノール1モル、アセナフテン0.25モルを仕込み加熱融解する。攪拌しながら滴下ろうとより1モルのホルムアルデヒドを含有する87%ホルマリンに1gのシユウ酸2水和物（以下単に「シユウ酸」という）を溶かした溶液を15分間で滴下する。還流状態で反応を行ないながら一定時間ごとに反応混合物を採取した。採取した試料中のフェノール、アセナフテンはガスクロマトグラフィーで定量し、また、ホルムアルデヒドは化学分析で定量して試料を採取した時点における各モノマーの転化率を求めた。ホルマリン・シユウ酸溶液滴下終了直後に1回目の試料を採取しその後さらに一定

特開昭58-176210(3)

混合物を滴下して加える方法である。この重縮合反応において、反応温度は通常70℃以上、好ましくは還流温度で行い、また、反応時間は総ての成分が反応系内に入り、反応温度が一定になつてから80分以上好ましくは1～5時間である。この反応は、連続的に行つてもよく、また、回分式で行つてもよい。

重縮合反応が終了した後、水分や未反応モノマーを除去して精製する。この精製は、まず常法により常圧下又は減圧下に反応生成物を加熱して水分等の低揮分を留出させ、次いで未反応の縮合芳香族化合物やフェノール類を除去する。この未反応モノマーの除去は、樹脂中から揮発分を除去するために一般に使用されている装置、例えばベント付き押出機、薄膜蒸発機、フラツシユタンク等で行うか、あるいは、150～200℃に加熱した樹脂を攪拌しながらこれに水又は沸点70～150℃の炭化水素、例えばトルエン等を気体又は液体の状態で注入して行う。

本発明方法によれば、優れた耐熱性、耐薬品性

時間ごとに試料を採取し各モノマーの転化率の推移を求めた。その結果、第1図に示すようにアセナフテンはフェノールとほぼ同じような速さで転化することがわかつた。

実施例2

実施例1と同じ装置を用いホルムアルデヒド／（フェノール＋アセナフテン）のモル比を0.83、シユウ酸／フェノール重量比を0.01と一定にし、フェノール／アセナフテンモル比は0～1の範囲内で変化させ、また、ホルムアルデヒド－水混合物のホルムアルデヒド濃度については87、84又は92%とし、アセナフテンの転化率に対するフェノール／アセナフテンモル比の影響、ホルムアルデヒド－水混合物のホルムアルデヒド濃度の影響を検討した。反応は還流下で4時間行ない、第2図に示す結果を得た。

実施例3

フェノール／アセナフテンモル比4、ホルムアルデヒド／（フェノール＋アセナフテン）モル比0.83とし酸触媒としてシユウ酸を用いて酸触媒濃度

の影響を検討した。実施例1の装置を用い、ホルムアルデヒド原料は37%ホルマリンで反応は還流下で4時間行ない第8図に示す結果を得た。

実施例4

実施例1の装置にフェノール800重量部とアセナフテン320重量部を仕込み加熱融解し、攪拌しながら90℃まで昇温させ、37%ホルマリン800重量部とシュウ酸10重量部の溶液を滴下ろうとより1時間で添加した。添加終了後還流状態に4時間保持した後、還流冷却器を外してかわりにト字管とコンデンサーを接続し、常圧下で加熱して水分を留去した。

フラスコ内の水が少なくなると温度が急に上昇しはじめ、130℃になった所で250重量部/hの水を内径4mmのパイプを通してフラスコの樹脂内に注入しはじめた。温度を170℃まで上げてその温度に4時間保持した。黄褐色のアセナフテン変性フェノール樹脂1140重量部が得られた。この樹脂のキャピラリー法による融点は94~105℃、残存フェノールとアセナフテンはそれぞれ0.02重

量%と0.15重量%であつた。フェノールとアセナフテンの転化率はそれぞれ92.7%と94.5%であつた。

実施例5

オルトクレゾール1モルとアセナフテン0.25モルを加熱融解し1モルのホルムアルデヒドを含有する37%ホルマリンと触媒としてp-トルエンスルホン酸1gを加え還流状態で4時間反応させた。オルトクレゾールとアセナフテンの転化率はそれぞれ92.0%と86.4%であつた。

実施例6

フェノール1モルとアセナフテン(純度約98重量%、不純物としてアセナフテン約8重量%を含む)0.25モルを加熱融解し、1モルのホルムアルデヒドを含有する37%ホルマリンとシュウ酸1gとを添加し、還流状態で4時間反応させた。フェノールとアセナフテンの転化率はそれぞれ92.3%と98.8%であつた。

実施例7

オルトクレゾール1モルとアセナフテン0.25

モルを加熱融解し1モルのホルムアルデヒドを含有する37%ホルマリンとシュウ酸1gとを添加し還流状態で4時間反応させた。オルトクレゾールとアセナフテンの転化率は、それぞれ92.5%と95.4%であつた。

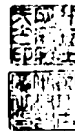
4 図面の簡単な説明

第1図はモノマー転化率の経時変化を示すグラフ、第2図はフェノール/アセナフテンのモル比とアセナフテン転化率との関係を示すグラフ、第3図はシュウ酸濃度とアセナフテン及びフェノールの転化率との関係を示すグラフである。

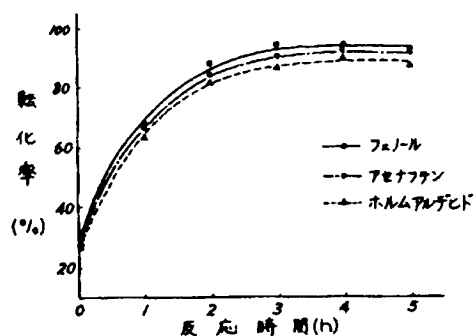
特許出願人 新日本製鉄化学工業株式会社

代理人 井理士 成瀬 勝夫

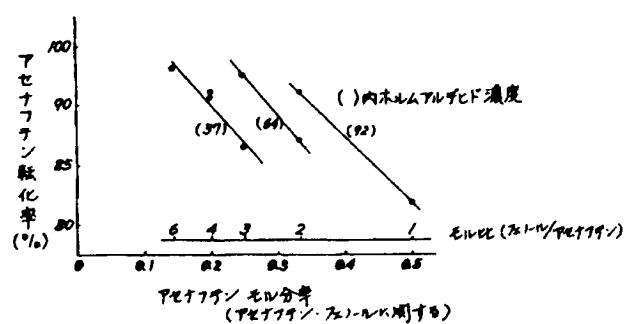
同 同 中村 智廣



第 1 図



第 2 図



第 3 図

